



WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : A23L 3/3463, 3/3472	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/29895 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. Oktober 1996 (03.10.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/01364 (22) Internationales Anmeldedatum: 28. März 1996 (28.03.96) (30) Prioritätsdaten: 195 12 147.3 31. März 1995 (31.03.95) DE (71)(72) Anmelder und Erfinder: SCHÜR, Jörg, Peter [DE/DE]; Sophienstrasse 21, D-41065 Mönchengladbach (DE). (74) Anwälte: FITZNER, Ulrich usw.; Fitzner & Christophersen, Kaiserswerther Strasse 74, D-40878 Ratingen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, EE, FI, GE, HU, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SD, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.	
(54) Title: PROCESS FOR IMPROVING THE SHELF LIFE OF AND/OR STABILISING PRODUCTS WHICH CAN SPOIL UNDER THE ACTION OF MICROBES (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HALTBARKEITSVERBESSERUNG UND/ODER STABILISIERUNG VON MIKROBIELL VERDERBLICHEN PRODUKTEN (57) Abstract <p>The invention concerns a process for improving the shelf life of and/or stabilising products which can spoil under the action of microbes: during the production, processing or packing process, the surfaces of the products and/or their surroundings, in particular the surrounding air and/or surfaces of any equipment or material which comes directly or indirectly into contact with the products, are treated with one or more process-auxiliary agents containing at least one microbicidal aromatic substance.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Haltbarkeitsverbesserung und/oder Stabilisierung von mikrobiell verderblichen Produkten, bei dem während des Prozesses zur Herstellung, Verarbeitung oder Verpackung der Produkte deren Oberflächen und/oder deren Umgebung, insbesondere die Umgebungsluft und/oder die Oberflächen der unmittelbar oder mittelbar mit den Produkten in Kontakt kommenden Geräte oder sonstigen Materialien mit einem oder mehreren Prozeßhilfsmitteln beaufschlagt werden, wobei das Prozeßhilfsmittel wenigstens einen mikrobizid wirkenden Aromastoff enthält.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LJ	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauritanien	VN	Vietnam
GA	Gaboo	MW	Malawi		

5

**Verfahren zur Haltbarkeitsverbesserung und/oder Stabilisierung
von mikrobiell verderblichen Produkten**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Haltbarkeitsverbesserung und/oder Stabilisierung von mikrobiell verderblichen Produkten, ein Prozeßhilfsmittel zur Durchführung dieses Verfahrens sowie die Verwendung des Prozeßhilfsmittels zum Beaufschlagen von Oberflächen mikrobiell verderblicher Produkte und/oder deren Umgebung.

- 15 Industriell bearbeitete Nahrungs- und Futtermittel, Kosmetika, Pharmazeutika und andere für mikrobielle Verderbnis anfällige Produkte müssen eine gewisse, nicht zu kurze Zeit haltbar sein, um nach einem Transport und Vertrieb über die üblichen Wege unverdorben den Verbraucher zu erreichen. Der Verbraucher erwartet darüber hinaus, daß das erworbene Produkt auch nach dem Kauf nicht
- 20 sofort verdirbt, sondern, je nach Produkt, einige Tage oder Wochen auf Vorrat gehalten werden kann.

- Unbehandelt würden die meisten Nahrungs- und Futtermittel innerhalb weniger Tage verderben, da sich Pilze und/oder Bakterien ungehindert, allenfalls durch
- 25 Kühlung beeinträchtigt, auf einem für sie idealen Nährboden vermehren könnten. Typische Beispiele sind der Verderb von Brot durch Schimmelpilze, z.B. *Aspergillus niger*, von Fleischprodukten (z.B. Wurst) durch Enterobakterien oder Lactobacillen, die Kontamination von Geflügel durch Salmonellen und vieles andere mehr. Da Pilze einschließlich Hefen bzw. deren Sporen,
- 30 Grampositive und Gramnegative Bakterien überall vorhanden sind, wo nicht durch besondere, kostspielige und industriell aus ökonomischen Erwägungen nicht anwendbare Maßnahmen ein steriles Umfeld geschaffen wird, müssen geeignete Gegenmaßnahmen getroffen werden.

Herkömmlicherweise werden daher Nahrungs- und Futtermittel, Kosmetika, Pharmazeutika, Farben, Papier und Zellstoffe und andere verderbliche Produkte mit Konservierungsmitteln haltbar gemacht, die laut der Codex Alimentarius
5 Liste der Food und Agriculture Organisation (FAO/WHO Food Standard Programme) in Division 3 Food Additives Preservatives 3.73 als „synthetische Konservierungsmittel“ aufgeführt und meist in Form von chemischen Monosubstanzen oder deren Kombinationen eingesetzt werden.

- 10 Die in der erwähnten Liste aufgeführten Konservierungsmittel sind bakteriostatisch und/oder fungistatisch wirksam und verbessern die Haltbarkeit wesentlich. Sie werden jedoch von vielen Verbrauchern abgelehnt, da ihre Auswirkungen auf die Gesundheit des Verbrauchers nicht bekannt sind, bzw. schädliche Einflüsse, insbesondere bei wiederholter Aufnahme über einen langen Zeitraum,
15 nicht ausgeschlossen werden können.

- Nachteilig bei diesen Konservierungsmitteln ist insbesondere, daß sie regelmäßig dem Nahrungsmittel zugegeben werden. Dadurch gelangen relativ hohe Konzentrationen dieser Mittel beim Verzehr auch in den menschlichen Körper.
20 Die Folge sind die heute vielfach gehäuft auftretenden Reaktionen in Form allergischer Erkrankungen.

- Eine Alternative zur Konservierung durch Zusatz von synthetischen Konservierungsmitteln ist die thermische Inaktivierung von Keimen, z.B. durch Pasteurisieren. Unter Pasteurisieren versteht man eine thermische Behandlung von 30 bis
25 120 Minuten Einwirkzeit bei 70 bis 85 °C.

- Die Pasteurisierung verbessert die Haltbarkeit derart behandelter Produkte erheblich, ist jedoch technisch aufwendig und verbraucht sehr viel Energie. Die
30 Lebensfähigkeit von Sporen wird darüber hinaus oft nicht oder nur sehr unvollständig beeinträchtigt. Eine Pasteurisierung ist außerdem für temperaturempfindliche Produkte nicht anwendbar oder führt zu einem nicht unerheblichen Qualitätsverlust, da spätestens durch das oftmals notwendige zweite Thermisie-

ren (bis zu 85 °C) der „Frischegrad“ des pasteurisierten Produktes nachläßt. Außerdem sind gerade wertvolle Bestandteile von Nahrungsmitteln, Kosmetika oder Pharmazeutika, z.B. Vitamine, Aminosäuren und viele pharmazeutische Wirkstoffe, thermolabil, so daß sich eine thermische Behandlung unter den übli-
5 chen Pasteurisierungsbedingungen verbietet.

Eine weitere Möglichkeit zur Verbesserung der Haltbarkeit ist es, das von Verderbnis bedrohte Produkt unter Stickstoff oder CO₂ luftdicht zu verpacken oder in Vakuumverpackungen bereitzustellen, wie es z.B. bei gemahlenem Kaffee
10 gehandhabt wird. Diese Verfahren sind jedoch teuer und aufwendig und daher für viele Nahrungsmittel nicht anwendbar.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Haltbarkeitsverbesserung und/oder Stabilisierung von mikrobiell verderblichen Produkten, bei dem
15 während des Prozesses zur Herstellung, Verarbeitung oder Verpackung der Produkte deren Oberflächen und/oder deren Umgebung, insbesondere die Umgebungsluft und/oder die Oberflächen der unmittelbar oder mittelbar mit den Produkten in Kontakt kommenden Geräte oder sonstigen Materialien mit einem oder mehreren Prozeßhilfsmitteln bereitzustellen. Hierdurch soll insbesondere
20 die Haltbarkeitsverbesserung und Stabilisierung von Nahrungs- und Futtermitteln, Kosmetika, Pharmazeutika und anderen, von Verderbnis bedrohten Produkten ermöglicht werden, ohne daß synthetische Konservierungsmittel in diese behandelten Stoffe eingemischt oder eine Pasteurisierung bei Temperaturen von 70 bis 85 °C angewendet werden muß.
25 Ebenso soll eine Herabminderung der eingesetzten Mittel zur Haltbarkeitsverbesserung und Stabilisierung erreicht werden.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch ein Prozeßhilfsmittel, welches wenigstens einen mikrobizid wirkenden Aromastoff, vorzugsweise mindestens zwei
30 Aromastoffe, enthält.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner ein Prozeßhilfsmittel, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es wenigstens einen mikrobizid wirkenden Aromastoff, vorzugsweise mindestens zwei Aromastoffe enthält

- 5 Schließlich betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung des Prozeßhilfsmittels zum Beaufschlagen von Oberflächen mikrobiell verderblicher Produkte und/oder deren Umgebung zum Zwecke des Aufstreichens, Schmierens, Emulgierens, Trennens, Reinigens, Sprühens, Vernebelns, Vergasens und Schneidens.

10

- Die in den erfindungsgemäßen Prozeßhilfsmitteln enthaltenen Aromastoffe sind ausschließlich natürliche oder naturidentische Aromastoffe, die gemäß FEMA als sicher (GRAS - Generally Recognized As Safe) anerkannt sind. Bei der erwähnten Liste handelt es sich um FEMA GRAS Flavour Substances Lists
- 15 GRAS 3-16 Nr. 2001-3834 (Stand 1993), die natürliche und naturidentische Aromastoffe aufführt, die von der amerikanischen Gesundheitsbehörde FDA zur Verwendung in Nahrungsmitteln zugelassen sind (FDA Regulation 21 CFR 172.515 für naturidentische Aromastoffe (Synthetic Flavoring Substances und Adjuvants) und FDA Regulation 21 CFR 182.20 für natürliche Aromastoffe
- 20 (Natural Flavoring Substances und Adjuvants). Die diese FDA-Normen erfüllenden Aromastoffe dürfen „quantum satis“ eingesetzt werden, d.h. sie dürfen bis zu der Höchstkonzentration im Nahrungsmittel enthalten sein, in der sie noch keine geruchliche oder geschmackliche Beeinträchtigung des Nahrungsmittels, dem sie zugesetzt werden, bewirken. Die gemäß FEMA
- 25 aufgeführten Aromastoffe decken sich weitgehend mit den in der entsprechenden europäischen Norm COE enthaltenen Stoffen.

- Erfindungsgemäß dürfen außerdem die gemäß Artikel V European Community Directive Flavours (22.06.88) als „NAT4“ klassifizierten Aromastoffe verwendet werden, vorausgesetzt, sie gelten gemäß der zuvor erwähnten FEMA
- 30 GRAS-Liste als sicher. NAT4-Substanzen sind Substanzen, die unter bestimmten Voraussetzungen als naturidentisch zu deklarieren sind, z.B., wenn diese

Substanzen in Verbindung und als Bestandteil mit einem natürlichen oder naturidentischen Aromastoff eingesetzt werden.

Der besondere Vorteil der erfindungsgemäßen Prozeßhilfsmittel ist, daß es aufgrund seiner in der FEMA GRAS-Liste aufgeführten und von der US-Gesundheitsbehörde FDA, der wohl kritischsten Gesundheitsbehörde überhaupt, als unbedenklich anerkannten Bestandteile im „quantum satis“-Konzentrationsbereich ohne weiteres Nahrungsmitteln zugesetzt werden kann.

Ein weiterer besonderer Vorteil liegt darin, daß die Prozeßhilfsmittel den Geschmack und Geruch der behandelten Produkte nicht beeinflussen.

Die erfindungsgemäßen Prozeßhilfsmittel werden beispielsweise in Form von Schmiermitteln, Emulgier- und Reinigungsmitteln, Sprühmitteln, Vernebelungsmitteln, gasphasenaktiven Mitteln, Wärmeübertragungsmitteln sowie Schneid- oder Trennmitteln eingesetzt. Ebenso können die Prozeßhilfsmittel als Zusätze zu den genannten Mitteln eingesetzt werden.

Es ist erfindungswesentlich, daß die Prozeßhilfsmittel nicht den Nahrungsmitteln beigegeben werden bzw. mit diesen vermischt werden. Vielmehr werden nur die Oberflächen bzw. Schnittflächen der Nahrungsmittel mit den Prozeßhilfsmitteln beaufschlagt. Dies kann dadurch geschehen, daß die Nahrungsmitteloberflächen bzw. Schnittflächen direkt mit den Prozeßhilfsmitteln beaufschlagt werden. Ebenso ist es aber auch möglich, die Oberflächen von Geräten, Produktionsmaschinen, Verpackungseinrichtungen, Transporteinrichtungen, Verpackungsmaterialien sowie die Umgebungsluft mit dem Prozeßhilfsmittel zu versetzen.

Es ist erfindungsgemäß überraschend, daß die mikrobizide Wirkung der Prozeßhilfsmittel bereits bei Anwendung geringer Konzentrationen auftritt. Nur 0,01 bis 5 g/kg, vorzugsweise 0,05 bis 1 g/kg Nahrungsmittel wird bei deren Beaufschlagung verwendet. Bei dem Einsatz für die Umgebungsluft werden nur 0,001 bis

10 g/m³ Luft beispielsweise eingesetzt. Für die Oberflächen von Geräten werden sogar nur 0,000001g bis 0,1 g/cm² Oberfläche verwendet.

Bei Einhaltung dieser Konzentrationen liegen die in den Nahrungsmitteln nachweisbaren Mengen nur bei 0,001 Gew.-%. Hingegen werden nach dem Stand der Technik regelmäßig 0,1 bis 3 Gew.-% Konservierungsstoff in den Nahrungsmitteln vorhanden sein. Trotz dieser äußerst geringen Konzentrationen ist es erfindungsgemäß überraschend, daß gegenüber herkömmlich konservierten Nahrungsmitteln eine Haltbarkeitsverlängerung von bis zu 50 % erzielt werden kann.

Es ist besonders hervorzuheben und erstaunlich, daß bereits durch Prozeßhilfsmittel die indirekt auf Nahrungsmittel aufgebracht werden, bereits 0,001 Gew.-% ausreichen, um eine Haltbarkeitsstabilisierung bzw. -verbesserung bei erhöhter Produktqualität zu erreichen.

Diese Wirkung ist um so überraschender, als die mikrobizide Wirkungszeit der erfindungsgemäß eingesetzten Aromastoffe unter 24 Stunden, vorzugsweise unter 12 Stunden liegt. Ganz besonders bevorzugt ist es, Prozeßhilfsmittel und Konzentrationen so auszuwählen, daß die mikrobizide Wirkungszeit unter 1 Stunde, vorzugsweise unter 15 Minuten liegt.

Im Gegensatz dazu ist es das Ziel der herkömmlichen Konservierungsstoffe, möglichst lange, d.h. über Wochen und Monate, in dem Lebensmittel wirksam zu sein. Trotz der sehr kurzen Wirkungszeiten der erfindungsgemäß eingesetzten Prozeßhilfsmittel ist die Haltbarkeit gegenüber den nach dem Stand der Technik mit herkömmlichen Konservierungsstoffen bzw. Konservierungsverfahren behandelten Lebensmitteln signifikant erhöht.

Das erfindungsgemäße Prozeßhilfsmittel umfaßt Aromastoffe, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Alkohole, Aldehyde, Phenole, Acetate, Säuren, Ester, Terpene, Acetale und deren physiologisch verträglichen Salze, etherischen Ölen und Pflanzenextrakten.

Bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Prozeßhilfsmittel umfassen ein oder mehrere Aromastoffe, die aus einer oder mehreren der folgenden Gruppen ausgewählt sind:

5

I. Alkohole

Acetoin (Acetylmethylcarbinol), Ethylalkohol (Ethanol), Propylalkohol (1-Propanol), iso-Propylalkohol (2-Propanol, Isopropanol), Propylenglykol, Glycerin,

10

Benzylalkohol, n-Butylalkohol (n-Propylcarbinol), iso-Butylalkohol (2-Methyl-1-propanol), Hexylalkohol (Hexanol), L-Menthol, Octylalkohol (n-Octanol), Phenylethylalkohol (2-Phenylethanol), Zimtalkohol (3-Phenyl-2-propen-1-ol), α -Methylbenzylalkohol (1-Phenylethanol), Heptylalkohol (Heptanol),

15

n-Amylalkohol (1-Pentanol), iso-Amylalkohol (3-Methyl-1-butanol), Anisalkohol (4-Methoxybenzylalkohol, p-Anisalkohol), Citronellol, n-Decylalkohol (n-Decanol), Geraniol, β - γ -Hexenol (3-Hexenol), Hydrozimtalkohol (3-Phenyl-1-propanol), Laurylalkohol (Dodecanol), Linalool, Nerolidol, Nonadienol (2,6-Nonadien-1-ol), Nonylalkohol (Nonanol-1), Rhodinol, Terpeneol, Borneol, Cineol (Eucalyptol), Anisol, Cuminylalkohol (Cuminol), 1-Phenyl-1-propanol, 10-Undecen-1-ol, 1-Hexadecanol.

20

II. Aldehyde

25

Acetaldehyd, Anisaldehyd, Benzaldehyd, iso-Butylaldehyd (Methyl-1-propanal), Citral, Citronellal, n-Caprylaldehyd (n-Decanal), Ethylvanillin, Fufurol, Heliotropin (Piperonal), Heptylaldehyd (Heptanal), Hexylaldehyd (Hexanal), 2-Hexenal (β -Propylacrolein), Hydrozimtaldehyd (3-Phenyl-1-propanal), Laurylaldehyd (Dodecanal), Nonylaldehyd (n-Nonanal), Octylaldehyd (n-Octanal), Phenylacetaldehyd (1-Oxo-2-phenylethan), Propionaldehyd (Propanal), Vanillin, Zimtaldehyd (3-Phenylpropenal), Perillaaldehyd, Cuminaldehyd.

30

III. Phenole

- Thymol, Methyleugenol, Acetyleugenol, Safrol, Eugenol, Isoeugenol, Anethol, Phenol, Methylchavicol (Estragol; 3-4-Methoxyphenyl-1-propen), Carvacrol, α -Bisabolol, Fomesol, Anisol (Methoxybenzol), Propenylguaethol (5-Propenyl-2-ethoxyphenol).

IV. Acetate

- 10 iso-Amylacetat (3-Methyl-1-butylacetat), Benzylacetat, Benzylphenylacetat, n-Butylacetat, Cinnamylacetat (3-Phenylpropenylacetat), Citronellylacetat, Ethylacetat (Essigester), Eugenolacetat (Acetyleugenol), Geranylacetat, Hexylacetat (Hexänylethanoat), Hydrocinnamylacetat (3-Phenyl-propylacetat), Linalylacetat, Octylacetat, Phenylethylacetat, Terpinylacetat, Triacetin (Glyceriltriacetat),
15 Kaliumacetat, Natriumacetat, Natriumdiacetat, Calciumacetat.

V. Säuren und/oder deren physiologisch verträgliche Salze

- Essigsäure, Aconitsäure, Adipinsäure, Ameisensäure, Apfelsäure (1-Hydroxy-bemsteinsäure), Capronsäure, Hydrozimtsäure (3-Phenyl-1-propionsäure), Pelagonsäure (Nonansäure), Milchsäure (2-Hydroxypropionsäure), Phenoxyessigsäure (Glykolsäurephenylether), Phenylessigsäure (α -Toluolsäure), Valeriansäure (Pentansäure), iso-Valeriansäure (3-Methylbutansäure), Zimtsäure (3-Phenylpropionsäure), Citronensäure, Mandelsäure (Hydroxyphenylessigsäure)
25 Weinsäure (2,3-Dihydroxybutandisäure; 2,3-Dihydroxybemsteinsäure), Fumarsäure, Tanninsäure.

VI. Ester

- 30 Allicin.

VII. Terpene

Campher, Limonen, β -Caryophyllen.

5 VIII. Acetale

Acetal, Acetaldehydibutylacetal, Acetaldehyddipropylacetal, Acetaldehyd-phenethylpropylacetal, Zimtaldehydethylenglycolacetal, Decanaldimethylacetal, Heptanaldimethylacetal, Heptanalglycerylacetal, Benzaldehydpropylen-
glykolacetal.

10 IX. Polyphenol

X. Etherische Öle und/oder alkoholische, glykolische oder durch CO₂-Hoch-
druckverfahren erhaltene Extrakte aus den im folgenden aufgeführten Pflanzen:

- a) Öle bzw. Extrakte mit hohem Anteil an Alkoholen:
Melisse, Koriander, Kardamon, Eukalyptus;
- 20 b) Öle bzw. Extrakte mit hohem Anteil an Aldehyden:
Eukalyptus citriodora, Zimt, Zitrone, Lemongras, Melisse, Citronella, Limette, Orange;
- c) Öle bzw. Extrakte mit hohem Anteil an Phenolen:
25 Oreganum, Thymian, Rosmarin, Orange, Nelke, Fenchel, Campher, Mandarine, Anis, Cascarille, Estragon und Piment;
- d) Öle bzw. Extrakte mit hohem Anteil an Acetaten:
Lavendel;
30
- e) Öle bzw. Extrakte mit hohem Anteil an Estern:
Senf, Zwiebel, Knoblauch;
- f) Öle bzw. Extrakte mit hohem Anteil an Terpenen:
35 Pfeffer, Pomeranze, Kümmel, Dill, Zitrone, Pfefferminz, Muskatnuß.

5 Sofern das Prozeßhilfsmittel nur einen der genannten Aromastoffe enthält, kommen Isopropanol und Ethanol nicht zum Einsatz. Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß eine Kombination von mindestens zwei der angegebenen Aromastoffe eine weitaus größere Wirkung aufweist, als bei einer Einzelsubstanz.

10 Die meisten der in der GRAS FEMA-Liste aufgeführten Aromastoffe sind nicht wasserlöslich, d.h. hydrophob. Werden sie in hauptsächlich fetthaltigen Nahrungsmitteln eingesetzt, so sind sie aufgrund ihres lipophilen Charakters direkt ohne Lösungsmittel verwendbar. Der Anteil lipophiler Nahrungsmittel ist jedoch relativ gering. Um in den meistens hydrophilen Nahrungs- oder Futtermitteln, Kosmetika oder Pharmazeutika ihre Wirkung entfalten zu können, werden sie bevorzugt in Verbindung mit einem wasserlöslichen Lösungsvermittler eingesetzt. Um dem Anspruch dieser Erfindung, gesundheitlich unbedenkliche Pro-
15 zeßhilfsmittel zur Verfügung zu stellen, gerecht zu werden, werden ausschließlich für Nahrungsmittel zugelassene Lösungsvermittler-Aromastoffe, z.B. Alkohole verwendet.

20 Die Anwendung der Prozeßhilfsmittel erfolgt unverdünnt und/oder in wasserlöslichen Verdünnungen mit Wasser und/oder lebensmittelzulässigen Lösemitteln (z.B. Alkohole) und/oder in fettlöslichen Verdünnungen mit Pflanzen- (Fett)Ölen.

In den erfindungsgemäßen Prozeßhilfsmitteln können z.B. gut wasserlösliche Alkohole, bevorzugt in Konzentrationen von 0,1 bis 99 Gew.-%, bezogen auf
25 das Prozeßhilfsmittel, in Verbindung mit anderen Aromastoffen eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen Prozeßhilfsmittel enthalten vorzugsweise weniger als 50 Gew.-% Ethanol, Isopropanol oder Benzylalkohol oder eines Gemisches dieser Stoffe. Besonders bevorzugt ist es, wenn der Anteil der genannten Alkohole bei weniger als 30 Gew.-%, insbesondere weniger als 20
30 Gew.-% liegt. Sofern Prozeßhilfsmittel eingesetzt werden, die Benzylalkohol und wenigstens einen weiteren Aromastoff enthalten, kann der Anteil an Benzylalkohol auch bei mehr als 50 Gew.-% liegen. Überraschenderweise haben die Prozeßhilfsmittel, die beispielsweise nur 20 Gew.-% Ethanol oder

- Isopropanol in Verbindung mit Aromaaldehyden und -phenolen in Konzentrationen im Promillbereich enthalten, eine sehr stark fungizide und bakterizide Wirkung; sogar Prozeßhilfsmittel, die 1 Gew.-% der genannten wasserlöslichen Alkohole in Verbindung mit weniger als 3 % Aromaaldehyd und
- 5 -phenol enthalten, weisen eine 70 bis 100 %-ige mikrobizide Wirkung auf.

Aus dem Voranstehenden ergibt sich, daß die erfindungsgemäßen Prozeßhilfsmittel überraschende mikrobizide Wirkungen auf das Umfeld der Produktion bzw. des Produktionsprozesses haben.

10

Bevorzugt ist dabei eine Verwendung der Prozeßhilfsmittel für die Produktion in Nahrungs- und Futtermitteln, Kosmetika, Pharmazeutika, Farben, Papier und/oder Zellstoffen.

- 15 In besonders bevorzugten Ausführungsformen werden die Prozeßhilfsmittel zur Haltbarkeitsverbesserung und Stabilisierung von aus der folgenden Gruppe ausgewählten Nahrungsmitteln verwendet:

- 20 Brot, Backwaren, Backmitteln, Backpulver, Puddingpulver, Getränken, diätetischen Lebensmitteln, Essenzen, Feinkost, Fisch und Fischprodukten, Kartoffeln und Produkten auf Kartoffelgrundlage, Gewürzen, Mehl, Margarine, Obst und Gemüse und Produkten auf Grundlage von Obst und Gemüse, Sauerkonserven, Stärkeprodukten, Süßwaren, Suppen, Teigwaren, Fleisch- und Fleischwaren, Milch-, Molkerei- und Käseprodukten, Geflügel und
- 25 Geflügelprodukten, Ölen, Fetten und öl- oder fetthaltigen Produkten.

- Das erfindungsgemäße Prozeßhilfsmittel wirkt im Umfeld des für Verderbnis anfälligen Produktes, beispielsweise eines Nahrungs- oder Futtermittels, z.B. auf Maschinenteilen, die in Kontakt mit dem zu be- oder verarbeitenden Produkt stehen, oder in der Luft. Durch den direkten Kontakt mit der Oberfläche des für
- 30 Verderbnis anfälligen Produktes wirken sie auch dort, d.h. sie entfalten ihre Wirkung auf der Oberfläche oder bei Eindringen in das Produkt in diesem selbst.

Der besondere Vorteil des erfindungsgemäßen Prozeßhilfsmittels ist daher, daß es einerseits zuverlässig dekontaminiert, wobei sich seine Wirksamkeit gegen Gram-positive und Gram-negative Bakterien, Pilze einschließlich Hefen und auch Viren erwiesen hat, während es andererseits für den Konsumenten des Nahrungsmittels keine Gefahr darstellt, da es für diesen vollkommen unschädlich ist und keinerlei mikrobizide, technologische Nachwirkung im Nahrungsmittel besitzt, denn die mikrobizide Wirksamkeit bezieht sich auf das Produktionsumfeld, das durch die erfindungsgemäßen Maßnahmen von kontaminierenden Mikroorganismen befreit

Das erfindungsgemäße Prozeßhilfsmittel kann ein Schmiermittel sein, das gleichzeitig der Schmierung, der Dekontamination der geschmierten Teile und damit indirekt der Haltbarkeitsstabilisierung der Produkte, die mit diesen Teilen in Kontakt stehen, dient.

Erfindungsgemäß kann das Prozeßhilfsmittel weiterhin ein Emulgier-, Trenn- oder Reinigungsmittel sein. Solche Mittel dienen der Emulgierung und/oder Reinigung und damit auch der Dekontamination von Flächen, Gegenständen, Maschinen, Einrichtungen, Geräten, Schneidflächen oder -vorrichtungen, Transportvorrichtungen und ähnlichem. Es kann außerdem zum Dekontaminieren und Reinigen von Nahrungsmitteln, Rohstoffen, Kosmetika, Pharmazeutika, Farben, Papier, Zellstoff, Vieh, Geflügel, Fisch und Abfällen verwendet werden.

Das erfindungsgemäße Prozeßhilfsmittel kann darüber hinaus ein Sprühmittel sein. Ein solches Sprühmittel ermöglicht eine Feinverteilung der dekontaminierenden Wirkstoffe auf allen Maschinenteilen, Transportvorrichtungen, Schneidvorrichtungen, Arbeitsflächen usw. und kann gleichzeitig dazu führen, daß unmittelbar nach dem Schneid- bzw. Trennvorgang und/oder Verpackungs-Portionierungsvorgang verpackte Lebensmittel durch eingeschlossenes Sprühmittel in einem Klima mit dekontaminierenden und/oder haltbarkeitsstabilisierenden Eigenschaften aufbewahrt werden. Vernebel- bzw. versprühbare

Ausführungsformen sind darüber hinaus wegen des vergleichsweise geringeren Bedarfs sehr kostengünstig.

- 5 Ebenso kann das Sprühmittel in und/oder auf Verpackungen, wie z.B. Tüten, Kartons oder ähnliches eingeblasen bzw. versprüht/vernebelt werden, um so das darin verpackte Produkt länger haltbar zu machen.

- 10 Die Sprühmittel dienen auch dazu, im Umfeld der Produktion (Umwelt, Kühlung, Lüftung, Frischluft) an hygienischen Schwachstellen (z.B. Kühlstrecken) vernebelt werden zu können, um somit die Keimzahl zu verringern, ohne daß das dort arbeitende Personal Schaden nimmt.

- 15 Ebenso können die Prozeßhilfsmittel zum Aufsprühen auf Nahrungsmittelflächen oder Schnittflächen eingesetzt werden, um die auf den Nahrungsmitteln befindlichen Verderbniserreger zu eliminieren oder zu reduzieren.

- 20 Ferner können diese Sprühmittel in Transporteinrichtungen, Lager und Kühlräumen und ähnlichem eingesetzt werden.

- 25 In einer weiteren Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Prozeßhilfsmittel ein Gasphasen-aktives Mittel, das der aktiven Dekontaminierung und/oder Desodorierung in der Gasphase in mehr oder weniger geschlossenen Systemen, wie Verpackungen, Abfallsystemen, Containersystemen, Transport- oder Lagerräumen und ähnlichem dient. Von der Wirkung des Gasphasenmittels profitieren sowohl das verpackte, im Container enthaltene, transportierte bzw. gelagerte Gut als auch die Luft und das jeweilige Umfeld.

- 30 Das erfindungsgemäße Prozeßhilfsmittel hat sich außerdem als ein gutes Wärmeübertragungsmittel erwiesen. Mit Wärmeübertragungsmittel sind Kühl-, Heiz- und Wärmemittel gemeint, die in umlaufenden Kreislaufsystemen von flüssigen Kühl-, Heiz- und Wärmesystemen als dekontaminierende Zusätze verwendet werden können. Sie werden dabei wäßrigen oder öligen Systemen zur

Verhinderung eines Wachstums von Mikroorganismen in den Flüssigkeiten zugefügt, um z.B. bei Leckagen von Kühlungen eine Kontamination zu verhindern.

- 5 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Prozeßhilfsmittel ein Schneid- oder Trennmittel für Schneidmesser und/oder Schneidvorrichtungen aller Art und für alle verderblichen zu schneidenden Produkte, um die Kontaminierung der Schnittstellen zu verhindern.

- 10 In der Nahrungsmittelindustrie treten oft an den Schnitt- bzw. Trennstellen von Nahrungsmitteln Kontaminationen durch Gram-negative oder Gram-positive Erreger, Schimmelpilze, Hefen und andere mögliche Verderbniserreger auf, die die Haltbarkeit der geschnittenen bzw. getrennten Produkte z.T. erheblich beeinträchtigen können und damit sowohl gesundheitliche als auch
15 ökonomische Schäden verursachen. Die Kontaminationen werden durch Rohstoffe, Produkt/Rohstoffreste, Personal durch Maschinenteile oder betriebsbedingte Prozesse oder durch die Luft eingetragen.

- Herkömmlicherweise werden daher bis heute entweder die geschnittenen bzw.
20 getrennten oder zu schneidenden bzw. zu trennenden Nahrungsmittel pasteurisiert bzw. technisch behandelt, um sie zu dekontaminieren und damit haltbarer zu machen, oder mit Konservierungsstoffen versetzt. Wie oben bereits erwähnt, ist jedoch eine thermische Behandlung nicht in jedem Fall möglich oder zulässig und führt unter Umständen zu einer Verminderung der Qualität des Produktes.

- 25 Eine flankierende Maßnahme zur Verbesserung der Haltbarkeit von Nahrungsmitteln ist die Reinigung oder gar Desinfektion des Umfeldes mit chemischen Desinfektionsmitteln, die der Biozidregelung unterliegt. Diese Stoffe sind mehr oder weniger giftig und sollen nicht in Nahrungsmittel übertragen werden. Die
30 chemische Desinfektion ist jedoch eine diskontinuierliche Maßnahme, die pragmatisch nur zu bestimmten Produktionszeiten an Maschinenteilen und im Umfeld eingesetzt werden kann und nach deren Durchführung ein Nachspülen mit Wasser zur Entfernung der Restsubstanzen erforderlich ist.

Dementsprechend ist die direkte permanente Elimination von Verderbniserregern nicht gewährleistet.

5 Im Stand der Technik ist daher versucht worden, die Maschinenhygiene durch bessere Reinigungsfähigkeit oder durch Installationen zur Erzeugung bzw. Erhaltung von reiner oder keimarmer bzw. keimfreier Luft zu optimieren. Erfahrungsgemäß hat dies jedoch nicht eine erhöhte Haltbarkeit von geschnittenen bzw. getrennten Nahrungsmitteln bewirkt oder ist ökonomisch nicht mehr vertretbar oder ist praktisch nicht sicher umzusetzen.

10

Ein Beispiel aus der Schnittbrotindustrie zeigt, daß durch das Schneiden bzw. Trennen von Brotsorten wie Ganzteig-, Vollkorn-, Weiß-, Misch- oder Toastbrot und anschließendes Verpacken die Haltbarkeit des Schnittbrotes im Gegensatz zu Ganzbrot erheblich reduziert wird. Sie liegt je nach Brotsorte zwischen 2 und 5 Tagen. Durch die heute meistens durchgeführte anschließende thermische Behandlung (Pasteurisieren in Öfen oder Mikrowellengeräten bei einer Kerntemperatur von 60 bis 90 °C) verlängert sich die Haltbarkeit von Brot normalerweise auf 4 bis ca. 20 Tage bei Verwendung normaler dampfdurchlässiger Polyethylen-Verpackungen. Andere Folien, z.B. aus Polypropylen, die jedoch wesentlich teurer sind, können wegen ihrer geringeren Dampfdurchlässigkeit eine längere Haltbarkeit erreichen. Verpackungen mit Polyesterkunststoffen und einer eingegebenen stickstoffhaltigen Atmosphäre führen zu noch längerer Haltbarkeit. All diese Maßnahmen sind jedoch entweder sehr kostspielig oder nur für teure Spezialprodukte und -märkte einsetzbar und führen z.T. zu erheblichen Qualitätsverlusten des Schnittbrotes, z.B. durch Kondensatbildung in der Brottüte, zu weicher Brotkonsistenz oder zu frühem Austrocknen. Diese Maßnahmen lösen alle nicht die eigentlichen Ursachen der Kontamination durch den Schneid- bzw. Trennprozeß, der sowohl die im Umfeld, wie auch die in Produkt oder an der Maschine vorhandenen möglichen Verderbniserreger durch die Schneidvorrichtung, z.B. die Schneidblätter, in das Nahrungsmittel einträgt bzw. darin verteilt.

20

25

30

Als Schneid- bzw. Trennhilfsmittel werden üblicherweise entweder mineralische Zusammensetzungen, die in vielen Ländern nicht mehr zugelassen sind, oder pflanzliche Schneidöle eingesetzt, die oft bereits schon in sich kontaminiert, d.h. bakteriell belastet sind. Siehe z.B. G. Schuster, Investigations on mould contamination of sliced bread, Bäcker & Konditor 27(11), S. 345-347; G. Spicher: Die Quellen der direkten Kontamination des Brotes mit Schimmelpilzen; Das Schneidöl als Faktor der Schimmelkontamination; Getreide, Mehl und Brot 32(4), S. 91-94.

10 Für ein Schneid- bzw. Trennmittel, das eine Dekontamination der mit dem Nahrungsmittel in Kontakt stehenden Maschinenteile während des Schneidprozesses erlaubt und dadurch eine verbesserte Haltbarkeit des Schnittgutes bewirkt, besteht daher ein dringender Bedarf, der durch das erfindungsgemäße Schneid- bzw. Trennmittel befriedigt wird.

15 Das erfindungsgemäße Schneid- oder Trennmittel ist überall einsetzbar, wo industriell geschnitten oder getrennt wird und das Schnittgut einer Verderbnis durch Bakterien oder Pilze oder Kontamination durch Viren unterliegen kann. Dies trifft z.B. für Zellstoffe und Papier zu, besonders aber für Nahrungs- oder
20 Futtermittel.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Prozeßhilfsmittel zum Schneiden oder Trennen von Brot, Backwaren, Fisch und Fischprodukten, Kartoffeln und Produkten auf Kartoffelgrundlage, Obst und Gemüse und
25 Produkten auf Grundlage von Obst und Gemüse, Süßwaren, Stärkeprodukten, Teigwaren, Fleisch- und Fleischwaren, Käseprodukten, Geflügel und Geflügelprodukten geeignet.

Handelt es sich bei dem erfindungsgemäßen Prozeßhilfsmittel um ein Schneid-
30 bzw. Trennmittel (z.B. zum Schneiden von Brot), so kann dieses auf üblicher Pflanzenöl-Fett-Wachsbasis unter Zusatz von mikrobiziden Prozeßhilfsmitteln auf der Basis von Aromastoffen bereitgestellt werden. Das Schneid- bzw. Trennmittel (z.B. für die Anwendung in der Fleischwaren-Industrie) kann

vorzugsweise erfindungsgemäß ausschließlich aus einem oder mehreren Aromastoffen bestehen.

- Den Pflanzenölen, -wachsen und -fetten können auch natürliche Emulgatoren, z.B. Lecithine in einer Konzentration von 1 bis 25 Gew.-%, beigegeben werden, wie es dem Stand der Technik entspricht. Beispielhafte Emulgatoren sind Lecithine, Zitronensäuremonoglyceride, Diacetylweinsäure, N-Acetylphosphatidylethanolamin, Phosphatidylinositol, Phosphatidylserin, Phosphatidsäuren, Phosphatidylcholin. Wird das erfindungsgemäße Schneid- bzw. Trennmittel jedoch als Emulsion auf wäßriger Basis bereitgestellt, werden Pflanzenöle, Pflanzenfette und Pflanzenwachse mit ungesättigten und gesättigten C_{18} - C_{18} -Fettsäuren, die ebenfalls eine Viskosität von ca. 10 mPas (20 °C) bis ca. 500 mPas (20 °C) haben, verwendet.
- Das beispielsweise aus den oben erwähnten Fettsäuren bzw. Ölen und Emulgatoren zusammengesetzte Schneid- und Trennmittel kann nach Mischen mit Wasser im Verhältnis von 1:1 bis 1:40 als Schneid- oder Trennemulsion (-milch) angewendet werden.
- In der Praxis wird das erfindungsgemäße Schneid- oder Trennmittel auf mindestens die in Kontakt mit dem Schnittgut stehenden Maschinenteile aufgebracht, um diese zu dekontaminieren. Die Mittel werden erfahrungsgemäß in Dosierungen von 1-20 g/kg Nahrungsmittel eingesetzt, wobei die Dosierung von der verwendeten Schneid- bzw. Trennvorrichtung und dem Schnittgut abhängig ist.
- Die Schneid- und Trennmittel werden meistens auf die Schneid- bzw. Trennvorrichtungen aufgebracht, z.B. beim Brotschneiden auf Kreistellerscheibenschneidmaschinen aufgesprüht, mit denen z.B. Schnittbrot anschließend geschnitten wird. Erfindungsgemäß werden dabei Teile der Schneidvorrichtungen, z.B. Kreistellermesser, Band-Slicer (rotierende Bandsägen), elektrische der mechanische Messer oder Messervorrichtungen, elektrische oder mechanische Sägen oder Sägevorrichtungen, elektrische oder mechanische Kettensägen oder Vorrichtungen benetzt, so daß das Schneid- bzw. Trennmittel auf dem entspre-

chenden Maschinenteil sowie auch auf der durch das Schneiden oder Trennen entstandenen Oberfläche dekontaminierend bzw. mikrobizid wirken kann.

Die vorteilhafte Wirkung der erfindungsgemäßen Schneid- und Trennmittel äußert sich in einer verlängerten Haltbarkeit des Schnittgutes, z.B. von Schnittbrot. Sie beruht nicht zuletzt darauf, daß das Schneid- und Trennmittel die Oberfläche des Schnittgutes durchdringt und auch die tieferen Schichten des geschnittenen Nahrungsmittels dekontaminiert und zwar durch die im Schneidöl enthaltenen Aromastoffe.

10

Die hier beschriebenen Aromastoffe wirken darüber hinaus mikrobizid in der Dampfphase, da die meisten Aromastoffe leicht verdampfen. Sie wirken daher im sogenannten Umfeld des Nahrungsmittels, z.B. in der Verpackung des Nahrungsmittels, wenn dieses nach den Schneidprozeß z.B. in eine Folienverpackung verpackt wird.

15

Dieser Prozeß der Dekontamination des Schnittgutes nach dem eigentlichen Schneidvorgang kann durch eine schwache thermische Nachbehandlung des Nahrungsmittels ohne Qualitätsverlust desselben in der Verpackung unterstützt werden. So wird z.B. Brot nach dem Schneiden in Polyethylenfolien verpackt und anschließend z.B. mittels Mikrowelle innerhalb von 10 Sekunden bis 5 Minuten auf eine Kerntemperatur von zwischen 30 °C und 50 °C gebracht oder bis zu einer Stunde bei 30 °C bis 50 °C Kerntemperatur thermisch behandelt, wodurch der dekontaminierende Effekt des Schneid- bzw. Trennmittels verstärkt wird.

25

Der vorteilhafte Effekt der Schneid- bzw. Trennmittel kann z.T. erheblich erhöht werden, wenn die Auftrags- und Schneid- bzw. Trenntechniken so verbessert oder neu entwickelt werden, daß eine intensive Benetzung des Nahrungsmittels mit Schneid- bzw. Trennmittel erfolgt. So wurde z.B. in Versuchen zum Brotschneiden das Kreistellerschneidblatt mit separaten Nutführungen und Rillen versehen, so daß ein gründlicher und intensiver Auftrag von Schneid- bzw. Trennmittel möglich war.

30

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Vergleichsbeispiel

5

Im Stand der Technik ist bereits bekannt, daß Ethanol und Isopropanol in hohen Konzentrationen (75 Gew.-% bis mehr als 90 Gew.-%) mikrobizid sind. Additive mit einer derartig hohen Ethanol- oder Isopropanolkonzentration sind jedoch zum einen wegen der Gefahren bei ihrer Handhabung, insbesondere ihrer leichten Entflammbarkeit, zum anderen auch aus grundsätzlichen Erwägungen, z.B. im Hinblick auf ehemalige Alkoholiker oder Kinder, eher unerwünscht. Reduziert man jedoch die Ethanol- bzw. Isopropanolkonzentration auf 20 Gew.-%, bezogen auf das Prozeßhilfsmittel, oder weniger, so läßt sich keine bakterizide oder fungizide Wirkung mehr nachweisen, wie in der nachfolgenden

15
Tabelle gezeigt wird.

Tabelle

Mikrobizide bzw. fungizide Wirkung von Ethanol und Isopropanol¹

20

	Staph. Aureus Einwirkzeit 1 Std.	Asp. Niger Einwirkzeit 1 Std.
Isopropanol 20 Gew.-%	RF ² 0,3	RF 0,5
Ethanol 20 Gew.-%	RF 3,4	RF 0
Wachstumskontrolle	log KBE ³ : 7,5	log KBE: 5,4
Isopropanol 75 Gew.-%	RF 7,0	RF 5,4
Ethanol 75 Gew.-%	RF 7,0	RF 5,4
Wachstumskontrolle	log KBE: 7,0	log KBE: 5,4

1. Die Ergebnisse wurden mittels eines quantitativen Suspensionsversuches erhalten (siehe Kapitel „Material und Methoden“, 3.2).

25 2. RF (Reduktionsfaktor): log Ausgangskeimzahl abzüglich log Anzahl überlebender Keime.

3. KBE: Koloniebildende Einheiten

Beispiele 1- 5

5

Die Effektivität von Prozeßhilfsmitteln wurde in verschiedenen Versuchen getestet. Hierbei zeigt sich, daß diese eine Verbesserung der Haltbarkeit und der Stabilisierung überraschenderweise bewirken, wenn sie als Schneidmittel, als Sprühmittel, als Reinigungsmittel, als Trennmittel eingesetzt werden. Die Anzahl der verderbniserregenden Keime auf Schneidflächen, Transportflächen oder Schnittflächen konnte so stark reduziert werden. Gleichzeitig wurde die Haltbarkeit z.B. von Wurst um 30 % gegenüber einer herkömmlichen Konservierung verlängert.

10

- 15 Am Beispiel von Brot wird durch Besprühen von Brotlaiben und Scheiben des Brotes mit Schneidmittel durch Aufsprühen des Prozeßhilfsmittels auf die Flächen der Schneidmesser die Haltbarkeit signifikant verbessert.

20

Am Beispiel von Backwaren konnte nachgewiesen werden, daß beim Vernebeln eines Prozeßhilfsmittels der Gehalt an Schimmelpilzen pro m² Luft signifikant reduziert werden konnte. Die Haltbarkeit wurde ohne zusätzliche Zugabe von Konservierungsmitteln in dem Brot bzw. den Backwaren erheblich verbessert.

Beispiel 1

25

Einsatz eines Prozeßhilfsmittels als Schneidmittel für Schneidmesser und als Sprühmittel für Transport- und Förderbänder in der Fleischerei.

Verfahrensbeschreibung:

30

- a)-c) untersucht die Keimzahl von Säurebildnern wie Lactobacillen. Zur Bestimmung dieser Keimzahl wurde die übliche Labortechnik als Verdünnungsreihe und Gußagar angewendet.

Verwendeter Nährboden MRS agar (OXOID)

- d) Zur Bestimmung der keimreduzierenden Wirkung auf der Oberfläche von Wurst wurde das Abklatschverfahren angewendet.

Die Keimzahl wurde vorher, nach 10 Minuten Einwirkzeit (nach Besprühung mit HIQProSlice, eingetragene Marke der Schür in Process GmbH),
5 nach Abkühlung und vor dem Verpacken bestimmt.

Nährboden für Gesamtkeimzahl: RODAC mit TSA, TW 80 und Lecithin.

Oberfläche: 25 cm²

10 Probebeschreibung:

Als Untersuchungsobjekt wurde Rostbratwurst gewählt.

Das Produkt hat eine Haltbarkeit von 2-3 Wochen.

15 Rostbratwurst wird wie folgt produziert:

Fleisch und Fett werden im Cutter geschnitten und mit Zutaten vermischt. Nach Einfüllen in den Darm wird die Wurst bei 75 °C gebrüht. Nach Abkühlung werden die Produkte zu je 3 Stück vakuumverpackt.

20	Probenr.:	Beschreibung Probe
	1	Rostbratwurst Nullprobe
	2	Nullprobe + ProSlice auf Außenhaut (1 g/1000 g Wurst)
	3	Anlage mit ProSlice dekontaminiert
	4	wie 3 + ProSlice auf Außenhaut (1 g/1000 g Wurst)
25	5	wie 3 + 1 % ProSlice als Additiv
	6	wie 5 + ProSlice auf Außenhaut (1g/1000 g Wurst)
	7	wie 3 + 3 % ProSlice als Additiv
	8	wie 7 + ProSlice auf Außenhaut (1g/1000 g Wurst)

30 Ergebnisse:

- a) Die Haltbarkeit eines Produkts, wenn angewendet als Additiv.

22

Keimzahl Lactobacillen /g

Probennr.	Tag 1	Tag 7	Tag 14
1	100	31.000	2.100.000
5	200	26.000	5.000.000
7	100	40.000	5.000.000

- 5 b) Die Haltbarkeit eines Produkts, wenn angewendet als Sprühmittel auf der Außenhaut des Produkts

Keimzahl Lactobacillen/g

10

Probennr.	Tag 1	Tag 7	Tag 14
1	100	31.000	2.100.000
4	< 100	2.700	450.000
6	< 100	19.000	1.100.000
8	< 100	18.000	1.200.000

- 15 c) Die Haltbarkeit eines Produkts, wenn angewendet als Sprühmittel auf Oberflächen direkt im Kontakt mit dem Produkt.

Probennr.	Tag 1	Tag 7	Tag 14
1	100	31.000	2.100.000
3	200	5.500	900.000

- 20 d) Die Keimzahl nach Besprühung auf der Außenseite des Produkts.
Vorher (Probe 1)

Probennr.	Gesamtkeimzahl/2 5 cm ² vorher	Gesamtkeimzahl/2 5 cm ² nach 10 Minuten
-----------	--	--

		Einwirkzeit
1	120	95
2	65	Kein Wachstum
4	110	Kein Wachstum
6	Rasenwuchs	Kein Wachstum
8	18	Kein Wachstum

Kommentar zu:

- 5 a) Die Haltbarkeit eines Produkts, wenn angewendet als Additiv.

Die Tabelle zeigt, daß das Zufügen von HIQProSlice auch in erheblichen Mengen keinen Einfluß auf die Haltbarkeitsverlängerung hat. Das HIQProSlice hat keine konservierende Wirkung, wenn es als Additiv zugefügt wird.

- b) Die Haltbarkeit eines Produkts, wenn angewendet als Sprühmittel an der Außenseite des Produkts.

Die Tabelle zeigt, daß durch das Besprühen der Wurst mit 1 g pro 1000 g Produkt sich eine Haltbarkeitsverbesserung ergibt.

- c) Die Haltbarkeit eines Produkts, wenn angewendet als Sprühmittel auf Oberflächen direkt im Kontakt mit dem Produkt.

Die Tabelle zeigt, daß durch das Besprühen der Oberflächen und Geräte sich eine Haltbarkeitsverbesserung ergibt.

- d) Die Keimzahl nach Besprühung auf der Außenseite des Produkts.

Durch das Besprühen der Wurstoberfläche ergibt sich eine Keimzahlreduzierung von RF log von mindestens 2 innerhalb 10 Minuten.

Beispiel 2

5 Technologische (Nach-)Wirkung von Prozeßhilfsmitteln zum Sprühen am Beispiel eines Sprühmittels/Schneidmittels zum Schneiden und Besprühen der Transportvorrichtungen bei der Produktion/Zerlegung von Geflügelfleisch.

10 Ergebnis der Prüfung von HIQ Pro Chick (1 %-ig) auf die Aufhebung eines bakteriziden/bakteriostatischen Effekts (syn. mikrobiologisch-technologische Nachwirkung) nach Kontakt mit Geflügelprotein in Anlehnung an die Methode B 4.2.3. BGA nach E. Petermann und G. Cerny.

15 Untersuchungsmaterial: 1 Muster HIQ Pro Chick-Konzentrat, eingetragene Marke der Firma Schür in Process GmbH, Mönchengladbach

Untersuchungsmethode: B IV 4.2.3. BGA, Mikrobiologisches Meßverfahren; Agar-Diffusionstest

20 Durchführung: Vom eingesandten Material wurde zunächst eine 1 %-ige Verdünnung in einem Lysat aus einem Hähnchenbrustfilet, Fa. Wiesenhof, HKL-A mit einem Proteingehalt von 30 g/l (Biuret-Methode) hergestellt. Diese Mischung wurde für 18 Std. bei 6 °C in-

25 kubiert. Am nächsten Tag wurde diese Mischung mit 10 µl, 50 µl und 100 µl in einen CASO-Agar mit pH 7,0 pipettiert, in den Sporen von Bacillus subtilis BGA-Stamm (DSM 614) eingegossen waren; Ansatz je 3 Vertiefungen.

30

Nach einer 2-stündigen Vordiffusion bei 4 °C wurden die Platten mit den Bacillus-Sporen 3 Tage bei 30 °C bebrütet und auf Hemmhöfen kontrolliert.

Als positive Kontrolle diente für den Bacillusstamm ein Antibiotikumolättchen - als Wachstumskontrolle wurde ein lediglich mit Sporen versetzter Agar benutzt.

5 Zusätzlich wurde das HIQ Pro Chick in obigen Mengen sowohl als konzentrierte, 10 %-ige und 1 %-ige Lösung ohne Proteinkontakt auf Hemmwirkung gegen den Bacillus subtilis untersucht. Dieser Ansatz wurde an 2 verschiedenen Tagen durchgeführt.

10 Untersuchungsergebnis: Positive Kontrolle: Hemmhof von 40 mm um das Antibiotikum
Wachstumskontrolle: Gutes Wachstum von Bacillus subtilis BGA

15 Untersuchungsprobe: 1 %-iges HIQ Pro Chick in Protein: Keine Hemmhöfe bei 10,50 und 100 µl Probenmenge.
20 HIQ Pro Chick ohne Protein: Keine Hemmhöfe bei 10, 50 und 100 µl Probenmenge und 100 %-iger, 10 %-iger und 1 %-iger Lösung.

Beurteilung nach Methode B IV 4.2.3. BGA:

25 Gemäß dem hier eingesetzten Testverfahren nach BGA (BgVV) läßt sich für die Probe HIQ Pro Chick in allen Versuchsansätzen selbst in 10-facher Dosierung kein bakterizider oder bakteriostatischer Effekt, d.h. auch keine mikrobiologisch-technologische Nachwirkung mit Hühnermuskelfleisch -Extrakt nachweisen.

30

Beispiel 3

- Prozeßhilfsmittel zum Besprühen von Schneidmessern als Schneidmittel und zum Besprühen von Transportvorrichtungen am Beispiel von Schnittwurst unter
- 5 Berücksichtigung der Reduzierung von Verderbniserregern (Enterobacter/Lactobacillen) auf Schneidmessern, Transportvorrichtung und Wurstschnittflächen und Verbesserung/Verlängerung der Haltbarkeit.

2a. Standard-Verfahren

10

<u>Probennr.:</u>	<u>Probenbeschreibung</u>	<u>Befund</u>	<u>Bemerkung</u>
		<u>Gesamtkeimzahl/7 cm²</u>	
1	Band	67	
2	Band	± 100	
3	Band	± 100	
4	Band	51	20 Schimmel
5	Wurstunterstützer	8	
6	Wurstunterstützer	0	
7	Messer (Außenseite)	39	
8	Messer (Innenseite)	28	
9	Messerkasten (Innenseite)	massenhaft	

2b. Nach Behandlung von Schneid- und Transportflächen

<u>Probennr.:</u>	<u>Probenbeschreibung</u>	<u>Befund</u>
		<u>Gesamtkeimzahl/7 cm²</u>
18	Band nach Einreiben mit Papier (13:12h)	1
19	Band nach Einreiben mit Papier (13:12h)	0

20	Band nach Einreiben mit Papier (13:22h)	0
21	Band nach Einreiben mit Papier (13:20h)	1
22	Band nach Einreiben mit Papier (13:30h)	18
23	Band nach Einreiben mit Papier (13:30h)	4
24	Band während der kontinuierlichen Besprühung	0
25	Band während der kontinuierlichen Besprühung	0
26	Geschnittene Wurst (oben)	1
27	Geschnittene Wurst (unten)	0

2c. Haltbarkeitsüberprüfung verpackter Wurst

5 Probenbezeichnung:

V = Probe vor der Behandlung

M = Probe nach dem Einreiben

R = Probe nach dem Besprühen ausschließlich nur des Bandes

10 MB = Probe während der kontinuierlichen Besprühung des Bandes und des
Messers

Datum	Probe	GKZ	Entero	Lacto	Staph.	Hefe	SchiPi.	Sp.Bild
Woche 1	V	$<10^2$	<10	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$
	M	$<10^2$	<10	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$
	R	$<10^2$	<10	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$
	MB	$<10^2$	<10	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$

Datum	Probe	GKZ	Entero	Lacto	Staph.	Hefe	SchiPi.	Sp.Bild
Woche 2	V	$7,2 \cdot 10^3$	<10	$>3 \cdot 10^5$	<10	<10	<10	$<10^2$
	M	$3,2 \cdot 10^2$	<10	$2 \cdot 10^2$	<10	<10	<10	$<10^2$
	R	$1,4 \cdot 10^3$	<10	$1,5 \cdot 10^3$	<10	<10	<10	$<10^2$
	MB	$1,8 \cdot 10^4$	<10	$1,7 \cdot 10^4$	<10	<10	<10	$<10^2$

Datum	Probe	GKZ	Entero	Lacto	Staph.	Hefe	SchiPi.	Sp.Bild
Woche 3	V	$4,2 \cdot 10^5$	20	$2,9 \cdot 10^8$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$
	M	$2,4 \cdot 10^4$	60	$6,3 \cdot 10^4$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$
	R	$6,3 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^4$	$3,0 \cdot 10^5$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$
	MB	$4,0 \cdot 10^5$	90	$6,0 \cdot 10^5$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$

Datum	Probe	GKZ	Entero	Lacto	Staph.	Hefe	SchiPi.	Sp.Bild
Woche 4	V	$7,0 \cdot 10^7$	<10	$2,9 \cdot 10^8$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$
	M	$8,0 \cdot 10^7$	<10	$6,3 \cdot 10^4$	$<10^2$	200	$<10^2$	$<10^2$
	R	$1,8 \cdot 10^7$	<10	$3,0 \cdot 10^5$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$
	MB	10^4	<10	$6,0 \cdot 10^5$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$

Datum	Probe	GKZ	Entero	Lacto	Staph.	Hefe	SchiPi.	Sp.Bild
Woche 5	V	$3,5 \cdot 10^8$	<10	$6,6 \cdot 10^8$	<10 ²	<10 ²	<10 ²	10
	M	$5,0 \cdot 10^8$	<10	$7,0 \cdot 10^8$	<10 ²	200	<10 ²	250
	R	10 ⁴	<10	10 ⁵	<10 ²	<10 ²	<10 ²	50
	MB	$2 \cdot 10^4$	<10	<10 ²	<10 ²	<10 ²	<10 ²	30

Resultat:

5

Bei der Produktion von Schnittwurst verlängert sich indirekt deren Haltbarkeit durch kontinuierliche Anwendung der Prozeßhilfsmittel auf Schneidmesser und Transportvorrichtung, da die Anzahl der auf den Vorrichtungen entstehenden Verderbniserregern erheblich reduziert wird.

10

Die Haltbarkeit von Wurst wird nach den besagten Versuchsergebnissen durch Einsatz des Schneidmittels, welches auf die Schneidvorrichtungen aufgebracht wird, signifikant verbessert. Zugleich kommt es zu einer überraschenden guten Reinigung der Schneidflächen, der Schneidvorrichtungen. Außerdem wird die Schneidfähigkeit der Wurst verbessert. Trotz der hohen Verdünnung der eingesetzten Stoffe wird die Haltbarkeit erheblich verbessert. Mit Pflanzenölen lassen sich hervorragende Resultate in Verdünnung von 1:10 bis 1:100 erreichen.

15

Beispiel 4

20

Prozeßhilfsmittel zum Schneiden (Schneidöl) durch Besprühen auf Schneidmesser (Bandslicer), Kreistellerschneidmaschine und Sprühmittel zum Besprühen der Oberflächen des Nahrungsmittels am Beispiel von Toast-Brot unter Berücksichtigung der Reduzierung von Verderbniserregern auf den Maschinenteilen und Brot- und/oder Schnittflächen (Schimmelpilze/Aspergillus niger) zur gleichzeitigen Verbesserung/Verlängerung der Haltbarkeit.

25

3a. Haltbarkeitsauswertung - Einsatz von Sprühmittel und Schneidöladditiv
(ge-
nannt Jet und Cut)

Proben- kodierung	Proben- anzahl	Anzahl Ausfälle in Tagen																							
		5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24				
V1 - 1,8 g Jet / Toast	70	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	2				
																			GU		GU				
V2 - 1,0 g Jet / Toast	70	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	3				
																				GV	GV				
V3 - 0,6 g Jet / Toast	70	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	1				
																				GU	GU				
V4 - nur Messer mit Cut	70	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	2	4	X				
																		G V	GV	GV					
V5 - Standard o. Past.	70	0	0	0	0	1	3	5	10	16	X														
						GV	GV	GV	GV	GV															
V6 - Standard	70	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	4	3	4	5	7	X							

5

Legende: Schimmelfarbe: G=Grün, GE=Gelb, S=Schwarz, W=Weiß,
K=Kreide
Schimmelbefundstelle O=Oben, U=Unten, S=Seite, M=Schnittfläche
V=Verschiedene Stellen

10

3b. Umfeldhygiene

Probenr.:	Beschreibung	Zeit	Bakt./m ³	Schimmel
1	Eingang Bandslicer	15:15h	260	50
2	Ausgang Slicer	15:25h	225	25
3	Kühlturm Raummitte	15:30h	13	< 13

4	Verpackungs- maschine	15:30h	400	62
5	CO ² -Injektor	15:40h	750	88
6	Verpackung	16:00h	63	25

Resultat:

- 5 Bei der Produktion von Schnittbrot verlängert sich indirekt dessen Haltbarkeit durch kontinuierliche Anwendung der Prozeßhilfsmittel zum Sprühen auf Brotoberflächen und Schneiden des Brotes mit Schneidöl (Zusatz des Prozeßhilfsmittel - schneidölanteilig zum normalen Schneidöl), da die Anzahl der Schimmelpilze (Verderbniserreger) sich erheblich reduzieren. Eine chemische Konservierung oder Pasteurisierung ist nicht mehr notwendig.
- 10

Beispiel 5

- 15 Prozeßhilfsmittel zum Vernebeln in der Luft unter Berücksichtigung der Reduzierung der Verderbniserreger in der Luft (Schimmelpilz/Aspergillus niger) und Verhinderung der Resedimentierung auf Backwaren am Beispiel von Backwaren mit dem Resultat der Verbesserung/Verlängerung der Haltbarkeit.

4a. Luftkeimzahlmessungen vor der Behandlung

20

Biotest-Airsampler, jeweils 2 Min. (80 ltr. Luft)

<u>Probennr.:</u>	<u>Probenbeschreibung</u>	<u>Bakterien</u>	<u>Schimmel</u>
1	Kühlraum vor Vernebelung zwischen den Kühltürmen	38	
2	Treppenbereich vor Einlauf in den Kühlraum	1.500	
3	Ausgang Kühlraum zur Verpackung	2.500	625
4	1.Kühlturm vor dem Luftstrom der Kühl-anlage - vor Vernebelung 10:00h	75	13
5	1.Kühlturm vor dem Luftstrom der Kühl-anlage direkt vor Vernebelung 11:30h	80	140

4b. Luftkeimzahlmessungen während/nach der Behandlung

5

<u>Probennr.:</u>	<u>Probenbeschreibung</u>	<u>Bakterien</u>	<u>Schimmel</u>
6	1.Kühlturm vor dem Luftstrom der Kühl-anlage-während der Vernebelung 11:45h	15	13
7	1.Kühlturm vor dem Luftstrom der Kühl-anlage-am Ende der Vernebelung 13:00h	0	0
8	1.Kühlturm vor dem Luftstrom der Kühl-anlage-nach der Vernebelung 14:00h	0	0

4c. Haltbarkeitsauswertung nach Einsatz von Vernebelungsmittel (genannt FOG)

Probenkodierung	Proben- anzahl	Anzahl Ausfälle in Tagen																											
		10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28									
532 mit Additiv	16	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	2	3	1	2	0	1	1	2	3									
												G	U	G	U	G	U	G	U	G	V								
505 mit Additiv	16	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	0	1	1	1	2									
													G	U	S	O	G	U		G	U	G	U	G	V				
505 mit Fog nach 60 Min.	16	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	2	8									
																				G	U	G	U	G	U				
505 mit Fog nach 120 Min.	16	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	4									
																				G	U	G	U						
505 mit Fog nach 180 Min.	16	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2									
																				G	U								
505 mit Fog nach 240 Min.	16	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0									

5

Legende: Schimmelfarbe: G=Grün, GE=Gelb, S=Schwarz, W=Weiß,
K=Kreide

Schimmelbefundstelle O=Oben, U=Unten, S=Seite, M=Schnittfläche
V=Verschiedene Stellen

10

Additiv=Konservierungsmittel

Fog=ohne Konservierungsmittel

mit Einsatz des Vernebelungsmittels in der Luft

15 Resultat:

Bei der Produktion von Backwaren verlängert sich indirekt dessen Haltbarkeit durch kontinuierliche Anwendung des Prozeßhilfsmittels zum Vernebeln in der Luft (Kühlturm, Kühl-/Transportstrecke), wobei sich die Anzahl der Schimmelpilze in der Luft erheblich reduziert. Eine chemische Konservierung oder Pasteurisierung der Backwaren ist nicht mehr notwendig.

20

Beispiele 6 bis 17

In den nächsten Beispielen wurden folgende Materialien und Methoden eingesetzt:

5

Material und Methoden:

10	1. Testorganismen:	E.coli	ATCC11229
		Staph.aureus	ATCC6538
		Ps.aeruginosa	ATCC15442
		C.albicans	ATCC10231
		A.niger	ATCC16404
		Cladosporium herbarum (Eigenisolat)	

- 15 2. Nährböden: CSA (Tryptone Soya Agar Oxoid CM 131)
CSB (Tryptone Soya Broth Oxoid CM 129)
YGC agar (Merck 16000)
Tween 80 (Merck)

20 3. Durchführung der Tests3.1. In-vivo-Test zur Bestimmung der Mindesthaltbarkeit

- 25 Die Pilze und Bakterien werden mit einem Swab (Wattetupfer) aufgenommen (mit drehenden Bewegungen über die bewachsene Platte streichen) und gleichmäßig z.B. über die Schnittfläche einer geschnittenen Brotprobe gestrichen, so daß eine Konzentration von 10^3 - 10^4 Sporen bzw. Mikroorganismen pro 100 cm^2 erreicht wird.

- 30 0,2-0,3 ml des Testmittels werden mit einem Aerosolsprays auf 100 cm^2 Schnittbrotfläche gesprüht. Die Testbrote werden in Plastikbeutel (Polyethylen oder Polypropylen) verpackt, die Plastikbeutel geschlossen und bei Zimmertemperatur im Licht aufbewahrt.

Das Wachstum von Mikroorganismen auf den kontaminierten Broten wird mit dem auf Kontrollbrot verglichen. Als Mindesthaltbarkeit gilt die Anzahl von Tagen, nach der erstmals mit bloßem Auge ein Wachstum von Mikroorganismen erkannt werden kann.

5

3.2. In-vitro-Test- Quantitatives Suspensionsverfahren gemäß DGHM I 2.3.1.¹

Übernachtulturen (oder im Falle von z.B. *A. niger* und *C. albicans* 3 Tage Kulturen) werden in physiologischer Salzlösung (0,8%) suspendiert, bis die gewünschte Konzentration (10^6 Pilze/ml bzw. 10^8 Bakterien/ml) erreicht ist. Danach wird 1 ml der Suspension in 9 ml des Testmittels überimpft.

10

Für Keime wie *Staph. aureus*, *Pseudomonas* und *E. coli* wird eine Einwirkzeit von 5 min. bis 1 Stunde, für *A. niger* und *C. albicans* eine Einwirkzeit von 1,6 und 24 Stunden gewählt. Während der Einwirkzeit wird regelmäßig geschüttelt.

15

Nach Ablauf der Einwirkzeit wird eine Verdünnungsreihe der Testsuspensionen in CSB (Oxoid), enthaltend den o. die jeweils getesteten Aromastoff(e) inaktivierende Substanzen, angelegt. Zur Inaktivierung von Aldehyden wird beispielsweise 0,1 Gew.-% Histidin zugefügt, zur Inaktivierung von Phenolen 1 Gew.-% Tween 80^R, zur Inaktivierung von Alkoholen 0,2 Gew.-% Tween^R und zur Inaktivierung von Säuren, Estern u.a. 0,03 Gew.-% Lecithin. Bei Bakterien wird 1 ml von jeder Verdünnung mit CSA (Oxoid) übergossen, bei *A. niger*/*C. albicans* mit YGC Agar (Merck).

20

Nach 24-48 Stunden Bebrütung werden die Platten ausgewertet und der Abtötungsfaktor als Reduktionsfaktor (RF) im Verhältnis zu einer Wachstumskontrolle von 10^5 - 10^7 KBE/ml bestimmt.

25

Deutsche Gesellschaft für Hygiene und Mikrobiologie; Richtlinien für die Prüfung und Bewertung chemischer Desinfektionsverfahren. Zentralblatt für Bakteriologie, Mikrobiologie und Hygiene Reihe B, Band 172, Heft 6 (1981)

30

3.3 Gasphasen-Testverfahren

Das Gasphasen-Testverfahren dient der Bestimmung des Abtötungsfaktors bei Verwendung von gasphasenaktiver Prozeßhilfsmitteln.

5

Die Bestimmung wird in einer sogenannten zweifachen Petrischale durchgeführt. Auf eine absorbierende Oberfläche, z.B. Brot oder Hamstoff/Formaldehydschaumblockchen (0,5 x 1 x 3 cm) werden 0,5 ml des gasphasenaktiven Mittels gegeben. Das Brot oder das Schaumblockchen werden in ein Kompartiment einer unterteilten Petrischale gelegt.

10

In ein anderes Kompartiment der gleichen Petrischale wird eine mit ca. 10^8 bis 10^9 Keimen beimpfte Filterpapierscheibe (Durchmesser: 13 mm) gelegt. Die Schale wird luftdicht verschlossen und 24 Stunden bei einer Temperatur von 30°C bebrütet.

15

Im Anschluß an die Inkubation wird die Filterpapierscheibe in 9 ml CSB suspendiert und eine Verdünnungsreihe in CSB hergestellt. Die Röhrchen werden bei 30°C bebrütet und ausgewertet. Der Abtötungsfaktor wird im Vergleich mit einer Kontrolle bestimmt.

20

3.4 Gasphasensuspensionsverfahren

Mit dem Gasphasensuspensionsverfahren wird eine erste Untersuchung auf bakterizide und/oder fungizide Eigenschaften durchgeführt.

25

Zur Durchführung des Verfahrens werden dem jeweiligen Testmikroorganismus entsprechende geschmolzene Nährböden mit 10^5 bis 10^6 Keimen pro ml beimpft. Die Nährböden werden in Petrischalen gegossen und abgekühlt.

30

80 µl des zu testenden Mittels (Additiv oder Prozeßhilfsmittel) werden auf eine Filterpapierscheibe (Durchmesser: 13 mm; Schleicher & Schüll, Artikel 601/2) aufgetragen, und vier der so präparierten Filter gleichmäßig auf der Oberfläche

einer präparierten Petrischale verteilt. Anschließend werden die Platten 24 Stunden bei 37 °C inkubiert.

Nach der Inkubation wird die Größe des eventuell auftretenden Hemmbereiches bestimmt.

5

3.5 Konservierungstest

Der Konservierungstest wurde gemäß USP XXII/NF XVII, US Pharmacopeia, United States Pharmacopeial Convention, Rockville, MD 20852, bestimmt.

- 10 Beispiel 6: Synergistischer Effekt von gut wasserlöslichen Alkoholen, einem Aromaaldehyd und einem Aromaphenol

Mit dem Versuch, dessen Ergebnisse in der folgenden Tabelle dargestellt sind, werden die Einzelwirkungen von Ethanol, Isopropanol in Konzentrationen von 20 und 1 Gew.-% sowie die Kombinationswirkung von 0,2 Gew.-% Anisaldehyd und 0,04 Gew.-% Oreganumöl mit der synergistischen Wirkung der Kombination von Anisaldehyd, Oreganumöl und je einem der erwähnten wasserlöslichen Alkohole verglichen. Der Versuch wurde als quantitativer Suspensionsversuch durchgeführt.

20

	Reduktionsfaktoren	
	A. niger	Staph. aureus
Einwirkzeit 1 Std.		
Anisaldehyd 0,2 Gew.-%	0	3,3
Oreganumöl 0,04 Gew.-% (Wirkstoffkombination 5E)		
20 Gew.-% Ethanol	0	3,4
20 Gew.-% Isopropanol	0,5	0,3
20 Gew.-% Ethanol + 5E	5,4	7,7
20 Gew.-% Isopropanol + 5E	5,4	7,7
1 Gew.-% Ethanol	0	0
1 Gew.-% Isopropanol	0	0
1 Gew.-% Ethanol + 5E	0,9	7,7
1 Gew.-% Isopropanol + 5E	0,1	5,5
Wachstumskontrolle	log KBE: 5,4	log KBE: 7,7

- Aus den Werten ergibt sich, daß eine 1 %-ige Lösung der hierin verwendeten Alkohole sowie die Wirkstoffkombination 5E alleine für *Aspergillus niger* völlig unwirksam sind; für *Staphylokokkus aureus* ist die Wirkstoffkombination 5E mäßig wirksam. Auch eine 20 %-ige Alkohollösung für sich hat auf *Aspergillus*
- 5 *niger* so gut wie keinen mikrobiziden Effekt, während auf *Staphylokokkus aureus* nur die Ethanollösung mäßig mikrobizid wirkt. Eine Kombination von Ethanol oder Isopropanol mit der Wirkstoffkombination 5E führt jedoch bei Vorliegen einer 20 %-igen Alkohollösung zu fast ausnahmslos 100 %-igem mikrobiziden Effekt, während eine Kombination 1 %-iger Alkohollösungen mit
- 10 der Wirkstoffkombination 5E bei *Staphylokokkus aureus* immerhin noch 70 bis 100 % Mikrobizidie aufweist.

Beispiel 7: Dekontaminierende bzw. mikrobizide Wirksamkeit von einzelnen Aromastoffen

- 15 Die dekontaminierende bzw. mikrobizide Wirksamkeit von Aromastoffen aus den Gruppen der Alkohole, Aldehyde und Phenole sowie unterschiedliche Kombinationen aus diesen Gruppen wurde wiederum mit dem quantitativen Suspensionsverfahren bestimmt.
- 20 Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

Tabelle

		Asp. niger Einwirkzeit 1 h : 6 h		Staph. aureus Einwirkzeit 1 h
Einzelsubstanzen Aromastoffe (einzeln)	Gew.-% Aromastoff in H ₂ O	Reduktionsfaktor ¹ (Ausgangskeimzahl in log KBE ² / ml: 5,5)		Reduktionsf aktor (Ausgangs- keimzahl in log KBE/ml: 7,9)
Gruppe I: Alkohol				
Anisalkohol	1 %	0,3	1,0	2,1
Hydrozimmtalkohol	1 %	0,3	3,2	7,9
Isopropanol	75 %	5,5	5,5	7,9
Isopropanol	20 %	0,5	1,5	0,3
Isopropanol	1 %	0	0	0
Ethanol	75 %	5,5	5,5	7,9
Ethanol	20 %	0,5		0,3
Ethanol	1 %	0		0
Gruppe II: Aldehyde				
Anisaldehyd	0,2 %	0	4,2	
Citronellal	0,2 %	0	2,1	
Perillaldehyd	0,2 %	0	2,6	
Gruppe III: Phenole				
Oreganumöl	0,04 %	0	3,1	1,4
Rosmarinextrakt	0,04	0,2	0,2	1,6

5 **Beispiel 8:** Einfluß des erfindungsgemäßen Schneid- und Trennmittels auf die Haltbarkeit von Brot

Die Haltbarkeit von Schnittbrot wurde untersucht a) bei mit herkömmlichen Schneidmitteln geschnittenem Brot, das nicht mit Mikroorganismen beimpft wurde, und bei mit dem erfindungsgemäßen Schneidmittel geschnittenem Brot, das nach dem Schneiden artifiziell kontaminiert wurde.

Schneid-/ Trennmittel	Haltbarkeit des Schnittbrottes in Tagen				
	Gew.-% bezogen auf das gebrauchs- fertige Mittel	Kontroll- brot, Ge- schnitt- tene Brot- scheibe, unbe- handelt 20°C	Clado- sporium herbarum 5×10^5 KBE/100 cm ² Brot 20°C	A. niger 2×10^4 KBE/100 cm ² Brot 20°C	Staph. aureus 4×10^4 KBE/ 100 cm ² Brot 20°C
a) Sojaöl Anisaldehyd	99 % 1 %	3	9	8	12
b) Sojaöl Caprylcaprinsäure- triglycerid Lecithin Anisaldehyd Hydrozimmtalkohol	97,4 % 1 % 1 % 0,15 % 0,45 %	3	7	6	10

- 5 Beispiel 9: Vergleich des Einflusses von herkömmlichem Schneidmittel mit erfindungsgemäßigem Schneidmittel auf die Haltbarkeit von Schnittbrot

Die Ergebnisse dieses vergleichenden Versuches sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

10

Schneid-/Trennmittel gemäß Tabelle 6	Haltbarkeit von Schnittbrot in Tagen	
	Kontrollbrot mit Schneidöl ohne erfindungsgemäßes Prozeßhilfsmittel geschnitten	Kontrollbrot mit Schneid-/ Trennmittel gem. Tabelle 6 geschnitten
a	3	11
b	3	8

4-1

Beispiel 10: Verlängerung der Haltbarkeit von Schnittbrot durch schwache thermische Nachbehandlung des mit Schneid-Trennmittel geschnittenen Nahrungsmittels

5

Die folgende Tabelle gibt die Haltbarkeit von Schnittbrot wieder, das einmal mit herkömmlichem Schneidöl geschnitten worden ist, zum anderen mit Schneid-/Trennmitteln gemäß Tabelle 6 geschnitten worden ist und keiner thermischen Nachbehandlung unterworfen wurde und anschließend solchem Brot, das mit erfindungsgemäßen Schneid-/Trennmitteln geschnitten worden ist und anschließend einer schwachen thermischen Nachbehandlung unterworfen wurde.

15

Haltbarkeit von Schnittbrot in Tagen					
Tabelle 8 Schneid-/ Trennmittel	Kontrollbrot mit Schneidöl ohne erfindungs- gemäßes Prozeßhilfs- mittel geschnitten	Kontrollbrot mit Schneid- /Trennmittel gem. Tabelle 6 geschnitten	Brot mit Schneid-/Trenn- mittel gem. Tabelle 6 geschnitten und thermisch nachbehandelt		
			Einwirk- zeit in s/min	Kern- temp. in °C	Halbar- keit in Tagen
a	3	11	10s	30°C	12
			30s	36°C	13
			1 min.	41°C	15
			2 min.	45°C	17
			5 min.	50°C	20
b	3	12	10s	30°C	13
			30s	36°C	14
			1 min.	41°C	16
			2 min.	45°C	17
			5 min.	50°C	19

Beispiel 11 - 17

Im folgenden werden beispielhafte Prozeßhilfsmittel vorgestellt:

5

Beispiel:	11 Schneidmittel
	12 Wärme-Kälte-Übertragungsmittel
	13 Emulgier-, Trenn-, Reinigungsmittel
	14 Schmiermittel
	15 Gasphasenaktives Mittel
	16 Vernebelungsmittel
	17 Sprühmittel

Die Rezepturbeispiele bestehen beispielhaft aus einzelnen und/oder mehreren Aromafunktionsgruppen untereinander und/oder sind synergistisch kombiniert.

10

Die Prozeßhilfsmittel werden entweder unverdünnt angewendet oder nach einer Verdünnung mit Wasser und/oder lebensmittelzulässigen Lösemitteln und/oder Pflanzen-(Fett)Ölen und/oder Emulgatoren von 0,01 Gew.-% bis 99,99 Gew.-% angewendet, bevorzugt in einem Mischungsverhältnis von 1 : 1 bis 1 : 100.

15

Einige Anwendungsbeispiele für den Einsatz eines oder mehrerer Prozeßhilfsmittel zur Haltbarkeitsstabilisierung und/oder Verbesserung und/oder Umfeldbeaufschlagung bei z.B.:

20

	Anwendung Prozeßhilfsmittel	Beispiel Nr.:
Toastbrot	Vernebelungsmittel	16
	Schneidmittel	11
	Sprühmittel	17
Feingebäck	Vernebelungsmittel	16
Schnittwurst	Schneidmittel	11
	Emulgier-, Trenn-, Reinigungsmittel	13
	Sprühmittel	17

Heizkesselwasser zur Schokoladenmassen- erwärmung	Wärme-, Kälte-, Übertragungsmittel	12
Förderband	Schmiermittel	14
Abfallbehälter	Gasphasenaktives Mittel	15

Folgende Rezepturbeispiele 1 - 62 sind repräsentative Beispiele der Aroma-Funktionsgruppen einzeln oder mehrere untereinander und/oder synergistisch kombiniert.

5

Funktionsgruppe	Aroma FDA	Beispiel Gew.-%
1 Alkohol	Glycerin	100
2 Alkohol- Aldehyd	Glycerin- Hexylaldehyd	92 8
3 Alkohol- Aldehyd- Phenol	Acetoin- Anisaldehyd- Anisol	71 20 9
4 Alkohol- Phenol	Propylalkohol- Thymol	95 5
5 Aldehyd- Phenol	Acetaldehyd- Eugenol	84 16
6 Alkohol- Säure	Citronellol- Weinsäure	76 24
7 Alkohol- Aldehyd- Säure	Anisalkohol- Hydrozimtaldehyd- Citronensäure	62 28 10
8 Alkohol- Aldehyd- Phenol- Säure	Glycerin- Citral- Estragol- Tanninsäure	40 14 18 28
9 Aldehyd	Perillaldehyd	100
10 Aldehyd- Säure	Perillaldehyd- Ameisensäure	85 15

44

11 Alkohol- Phenol- Säure	Benzylalkohol- Isoeugenol- Fumarsäure	77 18 5
12 Acetat	Linalylacetat	100
13 Aldehyd- Phenol- Säure	Propionaldehyd- Carvacrol- Phenylelessigsäure	35 20 45
14 Acetal	Acetal	100
15 Alkohol- Acetat	Zimtalkohol- Hydrocinnamylacetat	51 49
16 Alkohol- Aldehyd- Acetat	Acetoin- Acetaldehyd- Eugenolacetat	55 35 10
17 Alkohol- Alkohol	Isopropanol- Citronellol	45 55
18 Aldehyd- Aldehyd	Anisaldehyd- Benzaldehyd	64 36
19 Acetat- Acetat	Natriumacetat- Ethylacetat	50 50
20 Acetal- Acetal	Zimtaldehydethylen- glykolacetal- Acetaldehydphenethyl- propylacetal	63 37
21 Phenol- Phenol	Thymol- Anisol	25 75
22 Säure- Säure	Valeriansäure- Mandelsäure	30 70
23 Ester- Ester	Allicin- Zwiebel	80 20
24 Terpen- Terpen	Dill- Limonen	24 76
25 Phenol- Polyphenol	Thymol- Gallotannin	35 65
26 Phenol	Carvacrol	100
27 Polyphenol	Gallotannin	100
28 Säure	Apfelsäure	100
29 Ester	Allicin	100

45

30 Terpen	Campher	100
31 Alkohol-	Linalool-	30
Aldehyd-	Heptanal-	21
Phenol-	Propenylguaethol-	18
Acetat	Triacetin	31
32 Alkohol-	Glycerin	40
Aldehyd-	Hydrozimtaldehyd	18
Phenol-	Fomesol	13
Acetat	Kaliumacetat	19
Säure	Phenylelessigsäure	10
33 Acetat-	Natriumdiacetat	44
Aldehyd	Acetaldehyd	56
34 Acetat-	Benzylacetat	65
Phenol	α -Bisabolol	35
35 Acetat-	Lavendel	70
Säure	Weinsäure	30
36 Acetat-	Ethylacetat	8
Alkohol-	Borneol	42
Säure	Pelagonsäure	50
37 Acetat-	Iso-Amylacetat	30
Aldehyd-	Dodecanal	40
Säure	3-Methylbutansäure	30
38 Acetat-	Cinnamylacetat	35
Phenol	Anethol	41
Säure	Capronsäure	24
39 Acetat-	Calciumacetat	50
Alkohol-	Heptanol	19
Aldehyd-	Benzaldehyd	10
Säure	Essigsäure	21
40 Acetat-	Geranylacetat	16
Alkohol-	Cineol	35
Phenol-	Thymol	20
Säure	Phenylelessigsäure	29
41 Acetat-	Heptanalglycerylacetat	10
Alkohol-	Nerolidol	40
Aldehyd	Propanal	50

42 Acetal- Alkohol	Acetal	57
	1-Phenylethanol	43
43 Acetal- Säure	Acetaldehydphenethylpropylacetal	70
	Nonansäure	30
44 Acetal- Alkohol- Säure	Acetal	32
	Isopropanol	48
	Essigsäure	20
45 Acetal- Phenol	Acetal	88
	Carvacrol	12
46 Ester- Alkohol- Terpen Säure	Allicin	40
	Glycerin	40
	Campher	10
	Essigsäure	10
47 Ester- Alkohol- Aldehyd	Allicin	20
	Acetoin	60
	n-Octanal	20
48 Ester- Säure	Allicin	80
	Aconitsäure	20
49 Ester- Phenol	Allicin	88
	Acetyleneugenol	12
50 Ester- Acetat	Allicin	37
	Natriumacetat	63
51 Ester- Aldehyd	Allicin	78
	Acetaldehyd	22
52 Ester- Alkohol- Säure	Allicin	8
	Rhodinol	62
	Tanninsäure	30
53 Terpen- Alkohol- Säure	Limonen	18
	Linalool	82
54 Terpen- Alkohol- Aldehyd	β -Caryophyllen	30
	Koriander	35
	Lemongras	35

55 Terpen- Ester- Alkohol- Säure	Campher Allicin Melisse Citronensäure	15 28 7 50
56 Terpen- Ester- Alkohol- Aldehyd	Limonen Allicin Benzylalkohol Vanillin	42 15 25 18
57 Poliphenol- Alkohol- Säure	Gallotannin 2-Phenylethanol Pentansäure	17 65 18
58 Terpen- Säure	Limonen Fumarsäure	70 30
59 Terpen- Phenol	Campher Thymol	20 80
60 Terpen- Acetat	Limonen Lavendel	63 37
61 Terpen- Aldehyd	Limonen Citral	48 52
62 Poliphenol- Alkohol- Aldehyd	Gallotannin Cuminol Cuminaldehyd	29 42 29

Patentansprüche

1. Verfahren zur Haltbarkeitsverbesserung und/oder Stabilisierung von mikrobiell verderblichen Produkten, bei dem vor, nach oder während des Prozesses zur
- 5 Herstellung, Verarbeitung oder Verpackung der Produkte deren Oberflächen und/oder deren Umgebung, insbesondere die Umgebungsluft und/oder die Oberflächen der unmittelbar oder mittelbar mit den Produkten in Kontakt kommenden Geräte oder sonstigen Materialien mit einem oder mehreren Prozeßhilfsmitteln beaufschlagt werden,
- 10 dadurch gekennzeichnet, daß das Prozeßhilfsmittel wenigstens einen mikrobizid wirkenden Aromastoff, vorzugsweise wenigstens zwei mikrobizid wirkende Aromastoffe, enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1
- 15 dadurch gekennzeichnet, daß das Prozeßhilfsmittel eine mikrobizide Wirkungszeit von weniger als 24 Stunden, vorzugsweise weniger als 12 Stunden aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 2,
- 20 dadurch gekennzeichnet, daß die mikrobizide Wirkungszeit der Prozeßhilfsmittel unter 1 Stunde, vorzugsweise unter 15 Minuten liegt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
- 25 dadurch gekennzeichnet, daß die Beaufschlagung mit dem Prozeßhilfsmitteln zum Zwecke des Aufstreichens, Schmierens, Emulgierens, Trennens, Reinigens, Sprühens, Vernebelns, Vergasens und Schneidens erfolgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
- 30 dadurch gekennzeichnet, daß die in dem Prozeßhilfsmittel enthaltenen Aromastoffe aus der Gruppe der Alkohole, Aldehyde, Phenole, Acetate, Ester, Terpene, Acetale, Polyphenole, Säuren und deren physiologisch verträglichen Salzen, etherischen Ölen und Pflanzenextrakten ausgewählt sind.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet, daß ein Prozeßhilfsmittel eingesetzt
wird, das mehr als 50 Gew.-% Benzylalkohol und wenigstens einen weiteren
Aromastoff enthält.
- 5
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Aromastoffe im Pro-
zeßhilfsmittel 100 Gew.-% beträgt.
- 10
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet, daß das Prozeßhilfsmittel weniger als
50 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt
weniger als 20 Gew.-% Ethanol, Isopropanol oder Benzylalkohol oder eines
Gemisches dieser Stoffe enthält.
- 15
9. Prozeßhilfsmittel,
dadurch gekennzeichnet, daß es wenigstens einen mikrobizid
wirkenden Aromastoff, vorzugsweise wenigstens zwei mikrobizid wirkende
Aromastoffe, enthält.
- 20
10. Prozeßhilfsmittel nach Anspruch 9,
dadurch gekennzeichnet, daß es eine mikrobizide Wirkungszeit
von weniger als 24 Stunden, vorzugsweise weniger als 12 Stunden aufweist
- 25
11. Prozeßhilfsmittel nach Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet, daß die mikrobizide Wirkungszeit unter
1 Stunde, vorzugsweise unter 15 Minuten liegt.
- 30
12. Prozeßhilfsmittel nach einem der Ansprüche 9 bis 11,
dadurch gekennzeichnet, daß es wenigstens einen Aromastoff
ausgewählt aus der Gruppe der Alkohole, Aldehyde, Phenole, Acetate, Ester,
Terpene, Acetale, Polyphenole, Säuren und deren physiologisch verträglichen
Salzen, etherischen Ölen und Pflanzenextrakten enthält.

13. Prozeßhilfsmittel nach einem der Ansprüche 9 bis 12,
dadurch gekennzeichnet, daß es mehr als 50 Gew.-% Benzyl-
alkohol und wenigstens einen weiteren Aromastoff enthält.
- 5
14. Prozeßhilfsmittel nach einem der Ansprüche 9 bis 13,
dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Aromastoffe 0,05
bis 100 Gew.-% beträgt.
- 10
15. Prozeßhilfsmittel nach einem der Ansprüche 9 bis 14,
dadurch gekennzeichnet, daß es weniger als 50 Gew.-%, vor-
zugsweise weniger als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 20 Gew.-%
Ethanol, Isopropanol oder Benzylalkohol oder eines Gemisches dieser Stoffe
enthält.
- 15
16. Verwendung des Prozeßhilfsmittels nach einem der Ansprüche 9 bis 15 zum
Beaufschlagen von Oberflächen mikrobiell verderblicher Produkte und/oder de-
ren Umgebung zum Zwecke des Aufstreichens, Schmierens, Emulgierens, Tren-
nens, Reinigens, Sprühens, Vernebelns, Vergasens und Schneidens.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 96/01364

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 A23L3/3463 A23L3/3472		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 A23L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	✓ DE,A,31 38 277 (UENO SEIYAKU OYO KENKYUJO KK) 15 April 1982 see page 11, line 1 - line 7 see page 14, line 5 - page 15, line 30 ---	1-16
X	✓ DE,A,24 23 076 (SANICK I.H.) 5 December 1974 see page 4, paragraph 1 - page 5 see page 11 - page 12; examples 1-4 ---	1-16
X	✓ GB,A,172 993 (WALLIS R.L.M.) 1921 see paragraph "complete specification" ---	1-16
X	✓ GB,A,1 060 447 (MARPLE LEAF TRUST) 1 March 1967 see page 1, line 45 - line 60 ---	1-16
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "R" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 8 July 1996		Date of mailing of the international search report 09. 08. 96
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patendaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Telex 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016		Authorized officer Bendl, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 96/01364

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,4 446 161 (FRIEDMAN HERMAN H ET AL) 1 May 1984 ✓ see column 3, line 38 - column 4, line 65 ---	1-16
X	EP,A,0 557 946 (GREEN CROSS CORP) 1 September 1993 see page 3, line 20 - page 4, line 49 ---	1-16
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9411 ✓ Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D13, AN 94-088588 XP002007733 & JP,A,06 038 678 (OKUBO T) , 15 February 1994 see abstract ---	1-16
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9028 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C03, AN 90-213153 ✓ XP002007734 & JP,A,02 142 703 (KURITA WATER IND KK) , 31 May 1990 see abstract ---	1-16
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8302 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D13, AN 83-03563K ✓ XP002007735 & JP,A,57 194 775 (ASAMA KASEI KK) , 30 November 1982 see abstract ---	1-16
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8726 Derwent Publications Ltd., London, GB; ✓ Class D13, AN 87-181806 XP002007736 & JP,A,62 111 675 (SANRAKU OCEAN) , 22 May 1987 see abstract -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/01364

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-3138277	15-04-82	JP-C- 1422191	29-01-88
		JP-A- 57058876	08-04-82
		JP-B- 62028664	22-06-87
		AU-B- 558019	15-01-87
		CA-A- 1186218	30-04-85
		FR-A,B 2490928	02-04-82
		GB-A,B 2087724	03-06-82
DE-A-2423076	05-12-74	FR-A- 2229357	13-12-74
		GB-A- 1465533	23-02-77
		JP-A- 50052236	09-05-75
		NL-A- 7406547	19-11-74
GB-A-172993		NONE	
GB-A-1060447		BE-A- 647875	31-08-64
		FR-A- 1401489	13-10-65
		NL-A- 6405266	16-11-64
US-A-4446161	01-05-84	CA-A- 1190787	23-07-85
EP-A-0557946	01-09-93	AU-B- 665229	21-12-95
		AU-B- 3373593	02-09-93
		CA-A- 2090172	27-08-93
		CN-A- 1076332	22-09-93
		JP-A- 6192018	12-07-94

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/01364

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 A23L3/3463 A23L3/3472

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte(r) Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 A23L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE,A,31 38 277 (UENO SEIYAKU OYO KENKYUJO KK) 15.April 1982 siehe Seite 11, Zeile 1 - Zeile 7 siehe Seite 14, Zeile 5 - Seite 15, Zeile 30 ---	1-16
X	DE,A,24 23 076 (SANICK I.H.) 5.Dezember 1974 siehe Seite 4, Absatz 1 - Seite 5 siehe Seite 11 - Seite 12; Beispiele 1-4 ---	1-16
X	GB,A,172 993 (WALLIS R.L.M.) 1921 siehe Abschnitt "complete specification" ---	1-16
X	GB,A,1 060 447 (MARPLE LEAF TRUST) 1.März 1967 siehe Seite 1, Zeile 45 - Zeile 60 ---	1-16
-/-		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. Juli 1996

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

09. 08. 96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bendl, E

INT NATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 96/01364

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US,A,4 446 161 (FRIEDMAN HERMAN H ET AL) 1.Mai 1984 siehe Spalte 3, Zeile 38 - Spalte 4, Zeile 65 ---	1-16
X	EP,A,0 557 946 (GREEN CROSS CORP) 1.September 1993 siehe Seite 3, Zeile 20 - Seite 4, Zeile 49 ---	1-16
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9411 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D13, AN 94-088588 XP002007733 & JP,A,06 038 678 (OKUBO T) , 15.Februar 1994 siehe Zusammenfassung ---	1-16
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9028 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C03, AN 90-213153 XP002007734 & JP,A,02 142 703 (KURITA WATER IND KK) , 31.Mai 1990 siehe Zusammenfassung ---	1-16
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8302 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D13, AN 83-03563K XP002007735 & JP,A,57 194 775 (ASAMA KASEI KK) , 30.November 1982 siehe Zusammenfassung ---	1-16
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8726 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D13, AN 87-181806 XP002007736 & JP,A,62 111 675 (SANRAKU OCEAN) , 22.Mai 1987 siehe Zusammenfassung -----	1-16